

⑫ 公開特許公報(A)

平1-135849

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)5月29日

C 08 L 21/00
C 08 K 3/22CAF
KCV

A-6845-4J 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 加硫可能なゴム組成物

⑯ 特 願 昭63-260695

⑰ 出 願 昭63(1988)10月18日

優先権主張 ⑱ 1987年10月24日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3736090.6

㉑ 1988年6月2日 ㉒ 西ドイツ(DE) ㉓ P3818772.8

㉔ 発 明 者 ベルナー・オブレヒト ドイツ連邦共和国デー4130メルス2・ホルダーベルガーシ
ユトラーセ 108㉕ 発 明 者 ゾルト・スゼンチバニ ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクーゼン1・カルル
イ ールンプフーシュトラーセ 35㉖ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン(番地なし)
ゲゼルシャフト

㉗ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1 発明の名称

加硫可能なゴム組成物

2 特許請求の範囲

1. 硫黄および/または硫黄供与体の他にさらに、元素の周期系の Ia、Ib、IIa、IIb 族の金属の少くとも1種の過酸化物を、ゴムを基準にして 0.1 ないし 20 重量%ゴムに添加することによって加硫可能なゴム組成物を製造する方法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の方法により得られるゴム組成物。

3. 特許請求の範囲第2項記載のゴム組成物を加硫ゴム製品製造に使用すること。

3 発明の詳細な説明

本発明は、ある種の過酸化物を使用する、ゴムを基材とする加硫可能な組成物の製造方法に、ならびにこの方法により得られる生成物およびその加硫ゴム製品の製造用の使用に関するものである。

加硫加速剤は、加硫時間を短縮する物質、また

は加硫をより低温で行うことを可能にする物質として周知されている(ウルマン工業化学事典(Ulmanns Encyklopädie der technischen Chemie)第3版, ウルバンおよびシュワルツェンベルク(Urban and Schwarzenberg, Munich-Berlin)1957, 383 ページ以下を参照)。加硫促進剤の効果を十分に発揮させるためには有機の、または好ましくは無機の活性化剤を添加する。最も重要な無機活性化剤は金属酸化物、特に酸化亜鉛である。酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムも、ある場合には使用される。

ここで驚くべきことには、任意に完全に、または部分的に上記の活性化剤を排除して、ゴム組成物にある種の過酸化物を添加するならば、硫黄および/または硫黄供与体による加硫後に得られる生成物が改良された圧縮硬化(compression set)値、より高い粘着(sealing)抵抗およびフレクソメーター中でのより低い熱発生(疲労強度)を有することが見いだされた。

加硫剤として用いる硫黄用の活性化剤としての

過酸化亜鉛の使用は、U S - P S 3 403 136 に開示されているが、ここでは、硫黄／過氧化物系は 1 - 40 % のカルボキシル基を含有するゴムに対してのみ推奨されている。したがって、この系がカルボキシル基を含有しないゴムにおいて何らかの利点を提供することは期待されていない。

本発明はまた、硫黄および／または硫黄供与体に加えて、ゴムを基準にして 0.1 ないし 20 重量 % の、好ましくは 1 ないし 5 重量 % の少なくとも 1 種の、元素の周期系の Ia、Ib、IIa、IIb 族の金属の過酸化物をゴムに添加すること、を特徴とする、ゴムと添加剤とを混合することによる加硫可能なゴムの製造方法に関するものである。

本発明はさらに、この方法により製造した生成物およびその加硫ゴム製品製造用の使用に関するものである。

本発明記載の方法に好ましいゴムには天然ゴム、ポリクロロブレン、二重結合を有するエチレン／プロピレンベースの重合体 (E P D M)、ブチル

ロペンタジエン；アルキリデンノルボネン類およびアルケニルノルボネン類、たとえば 5-エチリデン-2-ノルボネン、5-ブチリデン-2-ノルボネン、2-メチル-5-ノルボネン、2-イソプロベニル-5-ノルボネンおよびトリシクロジエン類。

非共役ジエン類の 1,5-ヘキサジエン、エチリデンノルボネンおよびジシクロペンタジエンが好ましい。E P D M 中のジエン含有量は好ましくは E P D M を基準にして 0.5 ないし 10 重量 % である。

この種の E P D M ゴムは、たとえば D E - O S 2 808 709 に記載されている。

本発明にいう“ブチルゴム”の語には 95 ないし 99.5 重量 % の、好ましくは 97.5 ないし 99.5 重量 % のイソブテンと 0.5 ないし 5 重量 % の、好ましくは 0.5 ないし 2.5 重量 % の共重合可能なジエン、たとえばブタジエン、ジメチルブタジエンおよび 1,3-ペンタジエン、特にイソブレンとよりなるイソブテン共重合体が含まれる。

ゴム、ポリブタジエン、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体および特にその部分水素化生成物が含まれる。

これらのゴムは好ましくは 0°C 以下の、特に -25°C 以下のガラス転移温度を有する。

“E P D M”の語はエチレン／プロピレン／ジエン三元共重合体を表す。E P D M にはそのエチレン基のプロピレン基に対する重量比が 40:60 ないし 65:35 の範囲にあるゴムが含まれ、また、C 原子 1,000 個あたり 1 ないし 20 個の C=C 二重結合を含有することができる。たとえば以下のものを E P D M 中の適当なジエン単量体として挙げることができる。共役ジエン、たとえばイソブレンおよび 1,3-ブタジエン、ならびに 5 ないし 25 個の C 原子を含有する非共役ジエン、たとえば 1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンおよび 1,4-オクタジエン；環状ジエン類、たとえばシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエンおよびジシク

工業的規模においては、ブチルゴムはほとんど排他的にイソブテン／イソブレン共重合体の形状で、低温におけるカチオン溶媒重合により製造される（たとえばカーク・オスマー (Kirk-Othmer)、化学工学事典 (Encyclopedia of Chemical Technology)、第 2 版、第 7 巻、688 ページ、インターサイエンス出版 (Interscience Publ. New York-London-Sydney) 1965 およびウィナッカー・キューヒラー (Winnacker-Küchler)、化学工学 (Chemische Technologie) 第 4 版、第 6 巻、550 - 555 ページ、カルルハンザー出版 (Carl Hanser Verlag, Munich-Vienna)、1962 を参照)。

本発明記載の方法に特に好ましいゴムは（部分的に）水素化されたニトリルゴムである。“部分的に水素化された”とは、本件明細書との関連では、水素化可能な C=C 二重結合（すなわち、一般にはブタジエンより得られる単位）の 90 ないし 98.5 %、好ましくは 95 ないし 98 % が水素化されていることを意味する。水素化度は I R スペクトルにより測定することができる。

ニトリルゴムの水素化は既に、たとえば U S - P S 3 700 637、D E - O S 25 39 132、30 46 008、30 46 251、32 27 650 および 33 29 974、E P - A 111 412 ならびに F R - P S 2 540 503 に記載されている。水素化ニトリルゴムは主としてその比較的高い酸化に対する抵抗を特色としている。

本発明記載の方法に適したゴムは一般に、10 ないし 150 M U の、好ましくは 25 ないし 80 のムーニー粘性 (D I N 53 523、M L 1+4) を有する。これらは実質的にカルボキシル基を含有しない。すなわち、これらはゴムの量を基準にして 0.8 重量%以下の、好ましくは 0.5 重量%以下の、特に 0.3 重量%以下のカルボキシル基を含有する。

本発明記載の方法に好ましい過酸化物は過酸化ナトリウム、過酸化バリウムおよび特に過酸化亜鉛である。

加硫助剤および、必要ならば充填剤、たとえばカーボンブラック、可塑剤、抗老化剤および/ま

材料としての優れた性質を有している。

以下の実施例において部は重量部であり、百分率は重量パーセントである。

実施例

実施例 1

	[部]
H N B R ¹⁾	100
可塑剤 (芳香族ポリエーテル)	5
カーボンブラック N 774	65
ステアリン酸	1
オクチル化ジフェニルアミン	1.5
メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩	2
エーテルチオエーテル (可塑剤)	5
	179.5

1) 34 % のアクリロニトリル含有量、C = C 二重結合を基準にして 96 % の水素化度および 70 M E のムーニー粘性 (M L 1+4) を有する水素化アクリロニトリル/ブタジエン共重合体。

たは加工助剤は、加硫に先立って通常の量をゴムに添加する。

硫黄または硫黄供与体を用いる加硫は通常の方法により実施することができる。加硫剤として用いる硫黄の量は一般に、ゴムの量を基準にして (硫黄供与体の場合には放出硫黄の量として計算して) 0.2 ないし 0.3 重量%である。

加硫剤は好ましくは、酸化剤の存在下においてのみ加硫剤として作用し得る化合物、たとえば 1, 3, 5-トリニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、キノン類、そのハロゲン誘導体、キノンモノ- およびジイミンならびに p-キノンモノ- およびジオキシムのいかなるものをも含有しない。

本発明の記載に従って得られる加硫ゴム製品は動力伝達 (power transmission) ベルトおよび歯付きベルト、たとえば V-ベルト、ポリ-V-ベルト (poly-V-belt) およびタイミングベルト用の優れた材料であり、この用途には、その高度の復帰力 (restoring power) が極めて有用である。これらはまた、あらゆる種類の封着 (sealing)

上記の各成分をニーダーで混合した (バッチ I)。

	A	B
バッチ I	179.5	179.5
硫黄	0.2	0.2
酸化亜鉛	5	-
過酸化亜鉛	-	5
T M T D ²⁾	1.4	1.4
T E T D ³⁾		
(E V A 中 75 重量%)	2.25	2.25
ジチオジカプロラクタム		
(E V A 中 80 %)	2.2	2.2
ムーニー粘性 (M L 1+4)	150 M E	100 M E

2) テトラメチルチウラムジスルフィド。

3) テトラエチルチウラムジスルフィド。

加硫は 170℃ で 15 分間行った。100℃ で 70 時間後の圧縮凝固は 74 % (A) および 59 % (B) であった。

実施例 2

	C	D	E	F
	[部]			
パッチ I	179.5	179.5	179.5	179.5
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5
酸化亜鉛	5	1.5	0.5	-
過酸化亜鉛	-	3.5	4.5	5
TMTD ¹⁾	2	2	2	2
CBS ¹⁾	0.5	0.5	0.5	0.5
ムーニー粘性 (ML 1+4)	113	108	108	105

[ME]

4) ベンゾチアゾリル-2-シクロヘキシルスルホ
エナミド。

上記の混合物を 170℃ で 15 分間加硫し、150℃ で 7 時間焼き戻した (tempered)。得られた生成物は以下の諸特性を有していた。

酸化亜鉛	5	-	5	-
過酸化亜鉛	-	5	-	5
ステアリン酸	1	1	1	1
ステレン化ジフ エニルアミン	1.5	1.5	1.5	1.5
メルカプトベン ズイミダゾー ルの亜鉛塩	2	2	2	2
エーテルチオ エーテル	5	5	5	5
TMTD ¹⁾	2	2	2	2
CBS ¹⁾	0.5	0.5	0.5	0.5
ムーニー粘性 (ML 1+4)	87	82	94	91

[ME]

5) トランス含量 80 %、0.1 %トルエン溶液の

粘性 (0.4 mm 毛细管 / 25℃) : 120 mPa·s。

加硫は 170℃ で 15 分間行った。

圧縮凝固 [%]

100℃ 70 時間後 52 32 31 32

125℃ 70 時間後 78 57 59 59

応力緩和 [%]

(DIN 53 537/

125℃)

24 時間後 35 24 23 25

72 時間後 49 40 37 40

168 時間後 62 51 48 52

実施例 3

	G	H	I	K
	[部]			
HNBR	90	90	100	100
ポリシクロオ クタジエン ¹⁾	10	10	-	-
カーボンブラッ ク N 550	45	45	45	45
硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5

	G	H	I	K
圧縮凝固 [%]				
25℃ 70 時間後	18	13	13	10
100℃ 70 時間後	68	51	67	53
フレクソメーター 試験 ¹⁾ , 100℃				
ΔT [℃]		34	37	30
流動 [%]		1.3	7.1	1.7
永久変形 [%]		3.9	9.0	3.5

6) DIN 53 533 によるフレクソメーター中。
媒体張力 1 MPa, ストローク 4.45 mm, 周
波数 30 Hz, 試験時間 25 分。

実施例 4 (タイヤトレッド面混合物)

	L	M	N	O
	[部]			
SBR 1 ¹⁾	-	-	103	103
SBR 2 ¹⁾	100	100	-	-
BR ¹⁾	-	-	25	25

カーボンブラッ

ク N 339	70	70	70	70
鉱油	40	40	2.5	2.5
硫黄	1.8	1.8	1.8	1.8
ステアリン酸	1	1	1	1
N-イソプロピ				
ル-N-フェニ				
ル-p-フェニ				
レンジアミン	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化亜鉛	5	-	5	-
過酸化亜鉛	-	5	-	5
CBS ¹⁾	1.5	1.5	1.5	1.5
TMTM ¹⁰⁾	-	-	0.2	0.2

- 7) 23.5 % のスチレンを含有するスチレン/ブ
タジエン共重合体。27.5 % の油と混合。ム
ーニー粘性 (ME 1+4) : 49 ME。
- 8) 7) と同様、ただし油の混入なし、50 ME。
- 9) ポリブタジエン (シス含量 95 %)、ムーニ
ー粘性 (ME 1+4) : 47 ME。

酸化亜鉛	4	-	0.5
過酸化亜鉛	-	5.2	4.5
カーボン			
ブラック	55	55	55
ステアリン酸	0.7	0.7	0.7
エーテルチオ			
エーテル	8	8	8
4- または 5-メ			
チルメルカプ			
トベンズイミ			
ダゾールの			
亜鉛塩	2.5	2.5	2.5
スチレン化ジフ			
ェニルアミン	1	1	1
ポリ-2,2,4-ト			
リメチル-1,			
2-ジヒドロ			
キノリン	1	1	1
TMTD ¹⁾	1.5	1.5	1.5
TE TD ¹⁾	1.5	1.5	1.5

10) テトラメチレンチウラムモノスルフィド。

加硫は 170℃ で 15 分間行った (標準リング
I)。以下の結果が得られた。

	L	M	N	O
圧縮硬化 [%]				
25℃ 70 時間後	12.9	8.8	9.9	9.3
フレクソメーター				
試験 ¹⁾ , 80℃				
Δ T [℃]	51	36.4	28.3	26.2
流動 [%]	13.5	10.2	3.4	3.6
永久変形 [%]	19.8	15.6	5.5	5.5

実施例 5

	P (比較例)	Q	R
NBR ¹¹⁾	100	100	100
芳香族ポリ			
エーテル	5	5	5
硫黄	0.3	0.3	0.3

ジベンゾチアゾ			
リルジスル			
フィド	2	2	2
N-シクロヘキ			
シルチオフラ			
リミド	0.2	0.2	0.2
ムーニー粘性	63	60	60
(ML 1+4)			
[ME]			

- 11) 28 % のアクリロニトリル含有量と 45 ME
のムーニー可塑性 (ML 1+4) とを有する
アクリロニトリル/ブタジエン共重合体。

この混合物を 170℃ で 15 分間加硫し、150℃
で 2 時間焼き戻した。以下の諸特性が得られた。

	P	Q	R
圧縮硬化 [%]			
100℃ 168 時間後	36.4	35.0	33.8
フレクソメーター			
試験 ¹²⁾ , 100℃			
ΔT [℃]		43.1	42.3
流動 [%]		0.5	0.25
永久変形 [%]		2.8	2.8

12) DIN 53 533 によるフレクソメーター中。

媒体張力 1 MPa, ストローク 5.71 mm, 周波数 30 Hz, 試験時間 25 分。

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

1. 硫黄および／または硫黄供与体に加えて、ゴムを基準にして 0.1 ないし 20 重量%の少なくとも 1 種の、元素の周期系の Ia、Ib、IIa、IIb 族の金属の過酸化物をゴムに添加することを特徴とする、ゴムと添加剤とを混合することに

よる加硫可能なゴム組成物の製造方法。

2. 1 ないし 5 重量%の過酸化物を添加することを特徴とする上記の第 1 項記載の方法。

3. 過酸化物が過酸化亜鉛であることを特徴とする上記の第 1 および第 2 項記載の方法。

4. 上記の第 1 ないし第 3 項記載の方法により得られるゴム組成物。

5. 上記の第 4 項記載のゴム組成物の加硫ゴム製品製造用の使用。

特許出願人 バイエル・アクチェンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小田島 平 吉

